



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2009111423/02**, **27.03.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.03.2009

(45) Опубликовано: **20.10.2010** Бюл. № **29**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 4113582 A**, **12.09.1978**. **WO 2004007808**
A1, **22.01.2004**. **JP 2008-013793 A**, **24.01.2008**.
RU 2257426 C1, **27.07.2005**. **US 6921473 B2**,
26.07.2005. **CN 101255576 A**, **03.09.2008**.

Адрес для переписки:

**620016, г.Екатеринбург, Амундсена, 101,
ИМЕТ УрО РАН, Нач. отдела патентной и
изобретательской работы Л.А. Сандлер**

(72) Автор(ы):

**Костылев Виктор Алексеевич (RU),
Леонтьев Леопольд Игоревич (RU),
Лисин Вячеслав Львович (RU),
Петрова Софья Александровна (RU),
Зайков Юрий Павлович (RU),
Чебыкин Виталий Васильевич (RU),
Кудяков Владимир Яковлевич (RU),
Ивенко Владимир Михайлович (RU),
Циовкина Людмила Абрамовна (RU),
Филатов Евгений Сергеевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное Учреждение Институт
металлургии Уральского отделения
Российской Академии Наук (ИМЕТ УрО
РАН) (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ТУГОПЛАВКОГО МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности получению высокочистых наноразмерных порошков тугоплавких металлов различного гранулометрического состава и микроструктуры, применяемых в производстве танталовых и ниобиевых конденсаторов и иных изделий и полупроводников. В способе осуществляют электрохимическое восстановление в электролизере соли тугоплавкого металла в расплаве электролита в герметичной инертной атмосфере при перемешивании. При этом используют электролизер с анодом и катодом, выполненными из металла получаемого порошка. В качестве электролита используют

эквимольярную гомогенную смесь хлоридов щелочных металлов. Причем восстановление осуществляют в изотермических условиях, при постоянном токе с катодной плотностью от 0,01 до 1,0 А/см², при этом на катоде выделяют щелочной металл, растворяемый в электролите, а на аноде - соль осаждаемого тугоплавкого металла, которая восстанавливается до металлического порошка тугоплавкого металла путем взаимодействия по меньшей мере с одним из субионов щелочного металла. Полученный в электролите порошок извлекают, дробят и промывают. Обеспечивается получение порошков регулируемых размеров и типов структуры. 7 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 401 888** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C25C 5/04 (2006.01)

B22F 9/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2009111423/02, 27.03.2009**

(24) Effective date for property rights:
27.03.2009

(45) Date of publication: **20.10.2010 Bull. 29**

Mail address:

**620016, g.Ekaterinburg, Amundsena, 101, IMET
UrO RAN, Nach. otдела patentnoj i
izobretatel'skoj raboty L.A. Sandler**

(72) Inventor(s):

**Kostylev Viktor Alekseevich (RU),
Leont'ev Leopold Igorevich (RU),
Lisin Vjacheslav L'vovich (RU),
Petrova Sof'ja Aleksandrovna (RU),
Zajkov Jurij Pavlovich (RU),
Chebykin Vitalij Vasil'evich (RU),
Kudjakov Vladimir Jakovlevich (RU),
Ivenko Vladimir Mikhajlovich (RU),
Tsiovkina Ljudmila Abramovna (RU),
Filatov Evgenij Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe Uchrezhdenie Institut
metallurgii Ural'skogo otdelenija Rossijskoj
Akademii Nauk (IMET UrO RAN) (RU)**

(54) PROCEDURE FOR PRODUCTION OF POWDER OF HIGH-MELTING METAL

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: procedure consists in electrochemical reduction of salt of high melting metal in melt of electrolyte in electrolyser by mixing it in pressure tight inert atmosphere. Also, there is used electrolyser with an anode and cathode made of metal of produced powder. As electrolyte there is used an equimolar homogenous mixture of chlorides of alkali metals. Notably, reduction is performed under isothermal conditions at direct current with cathode

density from 0.01 to 1.0 A/cm²; alkali metal soluble in electrolyte is extracted on the cathode, while salt of settled high melting metal is extracted on the anode; salt is reduced to metal powder of high melting metal by interaction with at least one of subions of alkali metal. Metal produced in electrolyte is extracted, crushed and washed.

EFFECT: production of powders with specified fractions and types of structure.

8 cl, 4 ex

RU 2 401 888 C1

RU 2 401 888 C1

Изобретение относится к области цветной металлургии и может быть использовано для получения высокочистых наноразмерных порошков тугоплавких металлов, выбранных из группы, состоящей из Ta, Nb, W, Mo, Zr и других, применяемых в производстве танталовых и ниобиевых конденсаторов и иных изделий и полупроводников.

Существует множество способов получения нанопорошков металлов, условно их можно разделить на две группы: физические и химические.

Сущность физических способов заключается в резком изменении агрегатного состояния металла. Это достигается тем, что исходный металл испаряют путем интенсивного нагрева и с помощью газа носителя переносят в реакционное пространство, где производят его резкое охлаждение. Нагрев испаряемого металла осуществляют: пропусканием больших токов с помощью плазмы, электрической дугой, индукционным и другими способами. Размер и форма получаемых частиц зависит от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. Физическими способами получают порошки различных металлов размером более десяти нанометров. К недостаткам данных способов следует отнести большой разброс по гранулометрии получаемых порошков, содержащих большое количество газообразных примесей, и низкую производительность при получении порошков тугоплавких металлов.

Химические способы получения нанопорошков являются более разнообразными. Восстановление металлов из химических соединений может протекать в твердом, жидком и газофазном состояниях. В газофазном состоянии, как правило, восстановление металлов происходит либо путем термического разложения, либо с помощью реакции замещения. В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов, карбонатов, карбониллов, оксалатов, ацетатов и других соединений металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. При высоких температурах парами щелочных металлов или водородом восстанавливают различные металлы из их галогенидных соединений. Химическими способами получают, как правило, порошки тугоплавких металлов Ta, Nb, Zr, Hf, W, Mo и др.

Известен способ получения металлических порошков, выбранных из группы, состоящей из тантала и/или ниобия и их сплавов, включающий восстановление предварительно полученных в виде оксидной пористой массы оксидов или смеси оксидов получаемых металлов путем пропускания через нее газа, содержащего водород. При этом пористость оксида, температуру и время реакции восстановления выбирают таким образом, чтобы удалить, по крайней мере, 20% кислорода, содержащегося в оксиде, с получением субоксида на первой стадии восстановления. На второй стадии происходит дальнейшее восстановление субоксида восстанавливающими агентами, выбранными из группы восстанавливающих металлов Mg, Ca, Al, особенно предпочтительны Mg и гидриды восстанавливающих металлов, для практически полного восстановления оксида с высвобождением его металлической части и получением порошка тантала и/или ниобия или их сплавов (патент РФ №2230629, МПК 7 B22F 9/22, B22F 1/00, опубл. 2004.06.20).

Недостатком известного способа является то, что технологические свойства получаемого порошка не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в электронной промышленности.

Известен способ получения танталового порошка, включающий расплавление в

герметичном реакторе исходной смеси солей фтортанталата калия и инертной шлакообразной соли, восстановление фтортанталата калия металлическим натрием при дозированной подаче в реактор расплавленного натрия и фтортанталата калия или смеси последнего со шлакообразной солью, при этом необходимо
5 контролировать отношение масс фтортанталата калия и добавок инертной шлакообразующей соли в смеси, вводимой путем дозированной подачи в реактор при восстановлении, скорости подачи фтортанталата, расплавленного натрия и температуру процесса восстановления с последующим выделением порошков
10 выщелачиванием из реакционной массы (патент РФ №2242329, МПК 7 B22F 9/18, B22F 1/00, опубл. 2004.12.20).

Способом обеспечивается получение порошков с регулируемой удельной поверхностью в широком диапазоне от 1 до 10 м²/г, нанокристаллической структурой
15 с величиной 30-300 нм и мелкокристаллической с величиной 0,3-0,8 мкм.

Существенными недостатками данного способа являются:

- большой разброс по гранулометрическому составу получаемых порошков тантала. Это обусловлено тем, что процесс восстановления тантала протекает в гетерогенной системе на границе раздела фаз между металлическим натрием и
20 электролитом. Процесс восстановления протекает с большим выделением тепла на границе фаз, что приводит к значительному локальному повышению температуры, а процесс кристаллизации тантала зависит от локального значения температуры;

- при проведении восстановления, как правило, металлический натрий вводят с
25 избытком, который остается в соли растворителя. Там же остаются и продукты реакции - различные фториды, удаление которых является весьма затратным процессом;

- для получения высокочистого порошка тантала необходимо использовать все компоненты не ниже марок ОСЧ, что приводит к существенному удорожанию
30 стоимости порошков.

Известен способ электроосаждения металлов, например титана, в расплаве солей галогенидов щелочных металлов, заключающийся в постадийном восстановлении титана от высокой валентности к низшей без промежуточного извлечения продуктов
35 из ванны. Процесс ведут в герметизированном электролизере в среде инертного газа при перемешивании и непрерывной подаче реагента с заданной скоростью, что исключает охлаждение поверхности расплава ванны. При этом на вспомогательном катоде происходит частичное восстановление TiCl₄ до TiCl₃ и TiCl₂, а на основном катоде до металлического титана, осадок с вспомогательного катода периодически
40 счищается и диспергируется в расплаве (патент США №4113582, МПК C25D 3/66, опубл. 1978.09.12).

Недостатками этого способа получения порошков являются:

- невозможность получения мелких порошков, так как при электролизе процесс восстановления и кристаллизации протекает на поверхности катода, где число центров
45 кристаллизации весьма ограничено и порошки получают крупными;

- низкая скорость осаждения металла на катоде и в связи с этим недостаточно высокая производительность процесса.

Техническим результатом заявляемого изобретения является получение
50 нанопорошков регулируемых размеров и различных типов структуры с использованием электрохимического процесса осаждения.

Указанный результат достигается в способе получения порошка тугоплавкого металла, включающем электрохимическое восстановление в электролизере соли

тугоплавкого металла в расплаве электролита из смеси галогенидов щелочных металлов в герметичной инертной атмосфере при перемешивании и получение в электролите порошка, согласно изобретению используют электролизер с анодом и катодом, выполненными из металла получаемого порошка, в качестве электролита используют эквимольную гомогенную смесь хлоридов щелочных металлов, восстановление осуществляют в изотермических условиях, при постоянном токе с катодной плотностью от 0,01 до 1,0 А/см², при этом на катоде выделяют щелочной металл, растворимый в электролите, а на аноде - соль осаждаемого тугоплавкого металла, которая восстанавливается до металлического порошка тугоплавкого металла путем взаимодействия, по меньшей мере, с одним из субионов щелочного металла, полученный в электролите порошок извлекают, дробят и промывают.

При этом в качестве анода используют компактный материал в виде пластины, проволоки или прутка, в качестве катода используют стенку электролизера, перемешивание осуществляют путем вращения анода, в качестве инертной атмосферы используют атмосферу аргона.

Получаемые порошки относятся к нанобласти, имеют форму кубиков, пластин, усов и т.д. и представляют собой порошки сорта, используемого в электронной промышленности для производства танталовых и ниобиевых конденсаторов и иных электронных компонентов.

Предлагаемое осуществление способа позволяет проводить процесс электрохимического восстановления тугоплавкого металла не на поверхности катода или толщине диффузионного слоя, а во всем объеме электролизной ванны с получением нанопорошков регулируемых размеров и различных типов структуры.

Выполнение анода и катода из тугоплавкого металла, получаемого порошка, позволяет получить продукт необходимой химической чистоты.

Способ осуществляют следующим образом: используется стандартная схема электролизера, в котором ванна, служащая катодом, изготавливается из того же тугоплавкого металла, что и получаемый порошок. Анод изготавливается в виде пластины, проволоки или прутка из тугоплавкого металла получаемого порошка. Ванну заполняют смесью солей щелочных металлов, смесь плавят в атмосфере чистого аргона, анод опускают в электролит и подают постоянный ток катодной плотностью от 0,01 до 1,0 А/см². Соль осаждаемого тугоплавкого металла, образовавшаяся на аноде (анодном пространстве), взаимодействует, по меньшей мере, с одним из субионов щелочного металла, образовавшимся на катоде (катодном пространстве), и восстанавливается им до металлического порошка. Процесс кристаллизации является объемным, протекает в гомогенной системе в изотермических условиях и носит сбалансированный характер по реагентам. Скорость растворения щелочного металла в электролите определяет максимальную катодную плотность тока 1,0 А/см², при которой система остается гомогенной. При достижении катодной плотности тока выше 1,0 А/см² выделяющийся на катоде щелочной металл перестает успевать растворяться в электролите, катод начинает покрываться тугоплавким металлом, система перестает быть гомогенной, а процесс сбалансированным. Окончание процесса фиксируется по резкому изменению сопротивления в электролизере, после чего осуществляют извлечение электролита с осадком, дробление полученной смеси и промывку. Поддержание катодной плотности тока от 0,01 до 1,0 А/см² обеспечивает оптимальное растворение выделяющегося щелочного металла в электролите и позволяет получать порошки тугоплавкого металла разнообразной формы (равноосные, усы, тонкие пластинки и т.д.) и

различного размера.

Пример 1. Получение наноразмерных порошков тантала на лабораторном электролизере. Электролизная ванна изготовлена в форме тигля из тантала размером $\varnothing 80 \times \varnothing 100 \times 300$ мм. Тигель заполняли электролитом и помещали в вакуумную
 5 обечайку из никеля. В эту же обечайку помещали щелочной металл, который служил геттером для удаления кислорода и паров воды. Воздух из системы откачивали и заполняли систему чистым аргоном. Анод, изготовленный из прутка тантала $\varnothing 30$ мм, приводили во вращение со скоростью 30-120 об/мин и опускали в расплавленный
 10 электролит. Электролит готовили из смеси солей $\text{NaCl } 50\% + \text{KCl } 50\%$, осуществляли нагрев электролита до рабочей температуры $700-850^\circ\text{C}$, подавали постоянный ток катодной плотностью $0,01-1,0 \text{ A/cm}^2$. Процесс проводили до тех пор, пока существенно не возрастали токи, что свидетельствовало о возникновении короткого
 15 замыкания анода с катодом через порошок. После этого электролизер останавливали, охлаждали и извлекали электролит с осадком. Извлеченную смесь дробили и производили отмывку. Крупный порошок в течение определенного времени оседал на дно. Затем воду сливали и производили сушку порошка. Мелкий порошок естественным путем в воде не оседал, приходилось осаждение мелкого порошка
 20 производить на центрифуге с ускорением до 12 g . Содержание порошка в электролите достигало 50% по весу. Полученные при температуре 850°C и катодной плотности тока $1,0 \text{ A/cm}^2$ порошки тантала имели размер $50-100 \text{ нм}$, удельную поверхность $\sim 4-8 \text{ м}^2/\text{г}$, а при температуре 700°C и катодной плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$ имели размер $20-50 \text{ нм}$, удельную поверхность $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошки с удельной поверхностью $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$
 25 были испытаны на предмет применения в производстве электролитических танталовых конденсаторов без процесса агломерации. Сыпучесть этих порошков была удовлетворительной, удельный заряд ~ 52 тыс. мкКл/гр.

Пример 2. Получение наноразмерных порошков тантала, аппаратная часть та же,
 30 что и в примере 1. Электролит состоял из смеси солей $\text{NaCl } 10\% + \text{KCl } 90\%$, температура 850°C , катодная плотность тока $0,7 \text{ A/cm}^2$. Полученные порошки тантала имели форму пластинок размером $\sim 40-60 \text{ нм}$, удельную поверхность $6-8 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельный заряд ~ 70 тыс. мкКл/гр.

Пример 3. Получение наноразмерных порошков ниобия, аппаратная часть, электролит, температура и режимы электролиза те же, что и в примере 1. В качестве анода использовали прутки из ниобия $\varnothing 30$ мм. Электролизная ванна изготовлена в
 35 форме тигля из ниобия размером $\varnothing 80 \times \varnothing 100 \times 300$ мм. Полученный при 700°C и катодной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ порошок ниобия имел форму кубиков
 40 размером $15-50 \text{ нм}$, с удельной поверхностью $\sim 28 \text{ м}^2/\text{г}$, удельным зарядом ~ 60 тыс. мкКл/гр.

Пример 4. Аппаратная часть та же, что и в примере 1. Электролизная ванна была изготовлена в форме тигля из циркония размером $\varnothing 80 \times \varnothing 100 \times 300$ мм. Электролит
 45 состоял из смеси солей $\text{NaCl } 50\% + \text{KCl } 50\%$. В качестве катода использовали прутки из иодидного циркония $\varnothing 30$ мм. Полученный при 750°C и катодной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ порошок циркония имел размер $30-80 \text{ нм}$, удельную поверхность $\sim 14 \text{ м}^2/\text{г}$.

Основными преимуществами предлагаемой электрохимической технологии перед
 50 известными являются возможность получения порошков тугоплавких металлов высокой чистоты, различного гранулометрического состава и микроструктуры, при этом обеспечивается низкая себестоимость и безотходное производство.

Формула изобретения

1. Способ получения порошка тугоплавкого металла, включающий электрохимическое восстановление в электролизере соли тугоплавкого металла в расплаве электролита из смеси галогенидов щелочных металлов в герметичной инертной атмосфере при перемешивании и получение в электролите порошка, отличающийся тем, что используют электролизер с анодом и катодом, выполненными из металла получаемого порошка, в качестве электролита используют эквимольную гомогенную смесь хлоридов щелочных металлов, восстановление осуществляют в изотермических условиях при постоянном токе с катодной плотностью от 0,01 до 1,0 А/см², при этом на катоде выделяют щелочной металл, растворяемый в электролите, а на аноде - соль осаждаемого тугоплавкого металла, которая восстанавливается до металлического порошка тугоплавкого металла путем взаимодействия по меньшей мере с одним из субионов щелочного металла, полученный в электролите порошок извлекают, дробят и промывают.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют анод, выполненный в виде пластины, проволоки или прутка.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода используют стенку электролизера.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что перемешивание осуществляют путем вращения анода.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертной атмосферы используют атмосферу аргона.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают порошок тантала конденсаторного сорта.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают порошок ниобия конденсаторного сорта.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что получают порошок в форме кубиков, пластин, усов.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 401 888** ⁽¹³⁾ **C1**
Опубликовано на CD-ROM: **MIMOSA XRBI 2010/29** **XRBI201029**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **28.03.2016**

Дата публикации: **27.11.2016**

RU 2 401 888 C1

RU 2 401 888 C1